

PUB-NO: WO009610104A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: WO 9610104 A1

TITLE: ELECTROLYTIC SOLUTION FOR
ELECTROLYTIC POLISHING AND
METHOD OF ELECTROLYTIC POLISHING

PUBN-DATE: April 4, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OHMI, TADAHIRO

COUNTRY

JP

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

OHMI TADAHIRO

COUNTRY

JP

APPL-NO: JP09501957

APPL-DATE: September 27, 1995

PRIORITY-DATA: JP23119894A (September 27, 1994)

INT-CL (IPC): C25F003/16, C25F003/20 , C25F003/24

EUR-CL (EPC): C25F003/16

ABSTRACT:

A method of electrolytically polishing metals which are apt to form an oxide film, such as ferritic stainless steel or aluminum alloy, and an electrolytic solution therefor. The solution has a pH value of 6 to 10 and the dissolved oxygen has been purged with an inert gas or hydrogen.



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C25F 3/16, 3/20, 3/24	A1	(11) 国際公開番号 WO96/10104 (43) 国際公開日 1996年4月4日(04.04.96)
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01957</p> <p>(22) 国際出願日 1995年9月27日(27.09.95)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <p>特願平6/231198 1994年9月27日(27.09.94) JP</p> <p>(71) 出願人：および</p> <p>(72) 発明者</p> <p>大見忠弘(OHMI, Tadahiro)[JP/JP]</p> <p>〒980 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2丁目1番17号301 Miyagi, (JP)</p> <p>(74) 代理人</p> <p>弁理士 福森久夫(FUKUMORI, Hisao)</p> <p>〒160 東京都新宿区本塩町12 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国</p> <p>US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> </div> <div style="width: 50%;"></div> </div>		

(54) Title : ELECTROLYTIC SOLUTION FOR ELECTROLYTIC POLISHING AND METHOD OF ELECTROLYTIC POLISHING

(54) 発明の名称 電解研磨用電解液及び電解研磨法

(57) Abstract

A method of electrolytically polishing metals which are apt to form an oxide film, such as ferritic stainless steel or aluminum alloy, and an electrolytic solution therefor. The solution has a pH value of 6 to 10 and the dissolved oxygen has been purged with an inert gas or hydrogen.

(57) 要約

本発明は、フェライト系ステンレス鋼やアルミニウム合金等酸化皮膜を形成し易い金属の電解研磨方法及び電解研磨用電解液を提供することを目的とする。

PH6～10の電解質溶液であって、溶存する酸素を不活性ガスまたは水素ガスで置換したことを特徴とする。また、該電解研磨用電解液を用いて、金属を電解研磨することを特徴とする電解研磨法である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TD	チャード
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TG	トーゴ
CA	カナダ	IT	イタリア	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CC	中央アフリカ共和国	JP	日本	MX	メキシコ	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	KE	ケニア	NE	ニジェール	TR	トルコ
CH	スイス	KG	キルギスタン	NL	オランダ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	VN	ヴェトナム
CZ	チェコ共和国	LI	リヒテンシュタイン				
DE	ドイツ						

明細書

電解研磨用電解液及び電解研磨法

5 技術分野

本発明は、電解研磨液及び電解研磨法に係わり、特にアルミニウムやフェライト系ステンレス鋼等酸化皮膜ができ易い金属の電解研磨方法に関する。

背景技術

- 10 半導体集積回路の一層の高密度化、高機能化に伴い、その製造プロセス雰囲気は更なる清浄化が要求され、用いられるガス、超純水等は一層の高純度化とともに、成膜・処理室、ガス供給系、超純水供給系においても、耐食性が高く且つ不純物の吸着の少ないものが求められている。

- 本発明者らは、ガス等の吸着が少なく、脱着特性に優れ、且つ耐食性に優れた
15 材料として、例えばオーステナイト系ステンレス鋼の表面を平滑化した後、弱酸化性雰囲気中で酸化クロムからなる不動態膜を形成した材料を開発した。しかしながら、様々な構造の装置、配管系を構成するには溶接が不可欠であり、これらステンレス鋼の溶接部は、十分な酸化クロム膜が形成されず、溶接部において前記特性が低下することが分かった。

- 20 そこで、更に材料及び不動態膜形成方法を検討した結果、フェライト系ステンレス鋼は溶接部でもクロム酸化膜の不動態膜が形成でき優れた脱ガス特性等が得られることが分かり、種々の形状、寸法の容器、配管を作製することが可能となった。しかしながら、オーステナイト系ステンレス鋼の場合には不動態膜形成前の平滑化手段として電解研磨法が非常に有効であるが、フェライト系ステンレス
25 鋼では従来の電解研磨法では電解研磨中に酸化皮膜が形成されて十分な平滑化がなされず、またその後に形成される不動態膜も十分な特性が得られなかった。

オーステナイト系ステンレス鋼の場合、通常、例えば磷酸系の溶液を用い20V程度の電圧を印加して電解研磨を行うが、このような条件でフェライト系ステンレス鋼を電解研磨すると、部分的に酸化皮膜が形成されて電解エッチング

が起り難くなったり、化学的なエッチングによる微細なクラックが発生したりする。またこのような酸化皮膜が形成されると酸化クロム不動態膜ができ難くなるという問題がある。

- 本発明は、係る状況に鑑み、フェライト系ステンレス鋼やアルミニウム合金等
- 5 酸化皮膜を形成し易い金属の電解研磨方法及び電解研磨用電解液を提供することを目的とする。

発明の開示

- 本発明の電解研磨液は、PH 6～10の電解質溶液であって、溶存する酸素を
- 10 不活性ガスまたは／及び水素ガスで置換したことを特徴とする。

前記電解質は、 NaNO_3 または Na_2SO_4 を含むのが好ましく、前記不活性ガスは窒素ガスであるのが好ましい。また、前記電解質溶液のPHは6～8が好ましい。

- 本発明の電解研磨法は、上記電解液を用いて、金属を電解研磨することを特徴
- 15 とする。また、不活性ガス雰囲気中で行うのが好ましい。

本発明は、フェライト系ステンレス鋼またはAl（またはAl合金）に好適に適用される。

作用

- 20 被処理金属の化学的エッチングの起こらない弱酸性及び弱アルカリ性の電解質溶液を用い、酸素ガスが発生しない電圧で電気分解させることにより、酸化膜の形成を抑え平滑な金属表面を形成することが可能となる。

- さらに、酸素ガスによる酸化を防止するために、電解液に溶解している酸素等を N_2 ガスや H_2 ガス等の非酸化性ガスで置換することにより、さらには電解質溶
- 25 液を不活性ガス雰囲気に置き、より低い電圧で均一な電解研磨が達成され、平滑な金属表面が得られる。

本発明において、電解質溶液としては弱酸性あるいは弱アルカリ性の溶液が用いられ、PHとしては6～10程度であり、6～8が好ましい。また、電解質は NaNO_3 、 Na_2SO_4 が好適に用いられる。

本発明電解研磨法は、酸化しやすい金属、合金等に対して有効であり、特に A1 及び A1 合金、フェライト系ステンレスに好適に適用されるものである。

発明を実施するための最良の形態

- 5 以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されることはない。

(実施例 1)

本実施例では表 1 の (A) に示す組成のフェライト系ステンレスを用いて電解研磨を行った。

- 10 まず、 N_2 ガスに H_2 ガスを 10% 添加したガスで 4.4 mol/l $NaNO_3$ 溶液をバブリングして溶存する酸素ガスを取り除いた電解質溶液を準備した。

長さ 2 m、外径 3/8 インチのステンレス管内部に、ワイヤーの陰極を挿入し、管内部に上記電解質溶液を流しながら電解電圧 20 V で電解研磨を行った。

- 15 その後、超純水で洗浄し、 N_2 ガスで乾燥した。

続いて、酸化不動態膜形成装置に設置し、弱酸化性ガス (H_2 : 10%、 O_2 : 5 ppm を含む Ar ガス) を流しながら、550℃ で酸化して不動態膜を形成した。

(表 1)

20

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
A	0.0012	0.01	0.01	0.004	0.001	28.95	2.25	3.66	0.0023
B	0.0029	0.21	0.17	0.014	0.003	26.31	0.14	0.9	0.0049

25

(比較例 1)

比較のため、電解質溶液として 15 mol/l H_3PO_4 溶液を用い、電解電圧 10 V とした従来の方法でフェライト系ステンレス管の電解研磨を行い、その後実施例 1 と同様にして酸化不動態膜を形成した。

実施例 1 及び比較例 1 の電解研磨後のステンレス管を切断し、内表面を顕微鏡観察するとともに平滑度を測定した。

比較例 1 のステンレス管の平滑度 R_z は $0.3 \mu\text{m}$ 程度であったのに対し、本実施例の平滑度 R_z は $0.1 \mu\text{m}$ と極めて優れた鏡面が得られた。また、比較例 1 のステンレス管の内表面には多数のクラックが観測されたが、本実施例のステンレス管では全く観測されなかった。

また、酸化膜形成後に管を切断し、内表面に形成された酸化膜の深さ方向の組成分布を ESCA で分析したところ、実施例 1 のステンレス管はいずれも全面にわたり Cr_2O_3 からなる不動態膜が形成されていることが確認された。一方、比較例 1 のステンレス管では、 Fe_2O_3 からなる酸化膜、 Cr_2O_3 からなる酸化膜あるいは Fe_2O_3 と Cr_2O_3 とからなる酸化膜とが形成させている部分が混在しているのが分かった。

なお、表 1 の B に示す組成のフェライト系ステンレスについても、同様な電解研磨、酸化膜形成を行って評価した結果、電解研磨後の平滑度 R_z は $0.12 \mu\text{m}$ となり、クラックは全く観測されなかった。また、酸化不動態膜も、 Cr_2O_3 であることが確認された。

(実施例 2)

長さ 1 m、外径 3/8 インチのフェライト系ステンレス管 (表 1 の A) 2 本を実施例 1 と同様にして電解研磨した後、 Cr_2O_3 の酸化不動態膜を形成した。

続いて、タングステニナートガス溶接法により、バックシールガスとして、Ar に 5 ppm の酸素を含有させたガスを流しながら、配管の溶接を行った。

管を切断し、内表面に形成された酸化膜の深さ方向の組成分布を ESCA で分析したところ、溶接部においても Cr_2O_3 を主成分とする酸化不動態膜が形成されていることが確認された。

オーステナイト系ステンレス管 (SUS 316 L) についても、比較例 1 の方法で電解研磨し、その後酸化不動態膜を形成し、溶接後の溶接部酸化膜の組成を調べたところ、酸化膜は Fe_2O_3 を主成分とするものであることが分かった。

(実施例 3)

電解質溶液の PH を種々の値に変えた以外は実施例 1 と同様にして電解研磨を

行い、表面を観察した。

PHが6より小さくするとあるいは10より大きくすると、平滑度にはそれほど影響はないが処理表面に微細なクラックのようなものが現れはじめ、PH6～8の範囲で特に表面状態の良好な処理ができることが分かった。

5 (実施例4)

実施例1と同様にして、1/4インチ径A1管の電解研磨を行った。なお、電解質溶液には、4.4mol/l Na_2SO_4 溶液を N_2 ガスあるいは N_2 ガスに H_2 ガスを10%添加したガスでバブリングし溶存酸素を N_2 ガスあるいは H_2 ガスで置換した溶液を用いた。また、電圧20Vで電解研磨を行った。

10 超純水洗浄及び N_2 ガス乾燥後、管を切断し、表面観察及び平滑度の測定を行った。バブリングガスとして、 N_2 ガスを用いた場合及び N_2 ガスに H_2 ガスを10%添加したガスを用いた場合のいずれも $R_z = 0.15 \mu\text{m}$ と高い平滑性が得られたが、後者の場合(N_2 ガスに H_2 ガスを10%添加したガスを用いた場合)に比べて、前者の表面にわずかな白濁が観られた。

15

産業状の利用可能性

本発明の電解研磨法により、酸化し易い金属でも極めて平滑度の高い表面を形成することが可能となり、フェライト系ステンレス鋼に適用できるようになったため、溶接部も耐食性、脱ガス特性の高い Cr_2O_3 からなる不動態膜を形成する

20 ことが可能となる

請求の範囲

1. PH6～10の電解質溶液であって、溶存する酸素を不活性ガスまたは水素ガスで置換したことを特徴とする電解研磨用電解液。
- 5 2. 前記電解質は、 NaNO_3 または Na_2SO_4 を含むことを特徴とする請求項1に記載の電解研磨用電解液。
3. 前記不活性ガスは窒素ガスであることを特徴とする請求項1または2に記載の電解研磨用電解液。
4. 請求項1～3のいずれか1項に記載の電解研磨用電解液を用いて、金属を
10 電解研磨することを特徴とする電解研磨法。
5. 前記金属は、フェライト系ステンレス鋼またはAl（またはAl合金）であることを特徴とする請求項4に記載の電解研磨法。
6. 不活性ガスの雰囲気中で行うことを特徴とする請求項5に記載の電解研磨法。

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP95/01957

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C16 C25F3/16, C25F3/20, C25F3/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C16 C25F3/16, C25F3/20, C25F3/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1995
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1995
Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 41-14364, B1 (Ancat Engineering Co.), August 11, 1966 (11. 08. 66), Lines 30 to 46, left column, page 3 (Family: none)	1-6
Y	JP, 1-109024, A (Inoue Japax Research Inc.), April 26, 1989 (26. 04. 89), Line 20, lower left column to line 8, lower right column, page 2 (Family: none)	1-6
A -	JP, 1-165781, A (Kurita Water Industries Ltd.), June 29, 1989 (29. 06. 89), Lines 8 to 15, upper right column, page 3 (Family: none)	1-6
A	JP, 59-107027, A (Kawasaki Steel Corp.), June 21, 1984 (21. 06. 84), Lines 5 to 14, lower left column, page 1 (Family: none)	5, 6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
December 8, 1995 (08. 12. 95)

Date of mailing of the international search report
December 26, 1995 (26. 12. 95)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer
Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ 025F3/16, 025F3/20, 025F3/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ 025F3/16, 025F3/20, 025F3/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1995年
日本国公開実用新案公報	1971-1995年
日本国登録実用新案公報	1994-1995年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 41-14364, B1 (アノカット・エンジニアリング・ コムパニー), 11. 8月, 1966 (11. 08. 66), 第3頁、左欄30行-46行 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP, 1-109024, A (株式会社 井上シャバックス研究所), 26. 4月, 1989 (26. 04. 89), 第2頁、左下欄20行-右下欄8行 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 12. 95

国際調査報告の発送日

26.12.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢 一

⑤

4 K 9 0 6 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 1-165781, A (栗田工業株式会社), 29. 6月. 1989 (29. 06. 89), 第3頁、右上欄8行-15行 (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 59-107027, A (川崎製鉄株式会社), 21. 6月. 1984 (21. 06. 84), 第1頁、左下欄5行-14行 (ファミリーなし)	5, 6